

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-502148

(43)公表日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 L 21/306識別記号
9275-4M

F I

H 01 L 21/306

B

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全26頁)

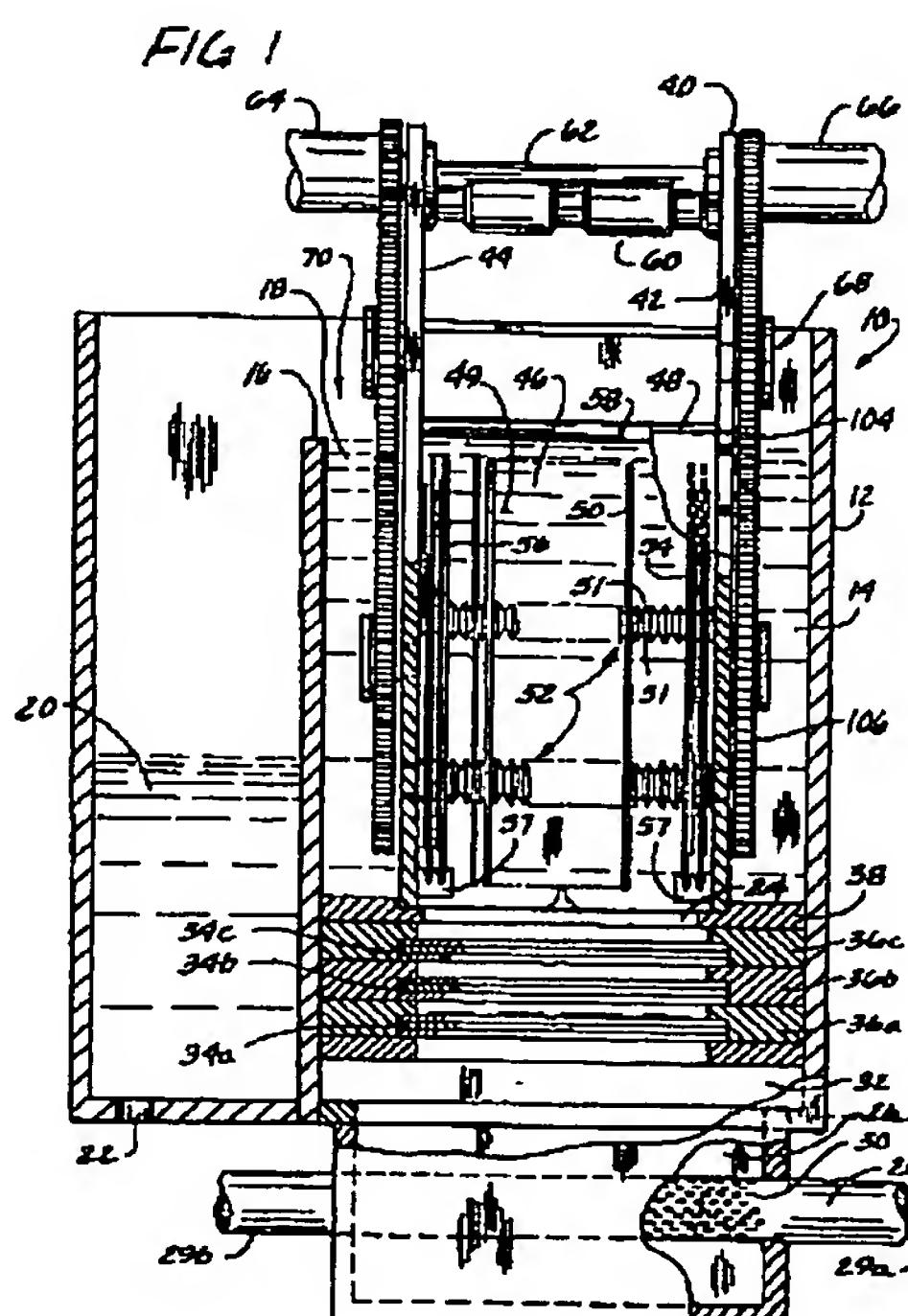
(21)出願番号 特願平7-512110
 (86) (22)出願日 平成6年(1994)10月11日
 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)6月7日
 (86)国際出願番号 PCT/US94/11743
 (87)国際公開番号 WO95/10850
 (87)国際公開日 平成7年(1995)4月20日
 (31)優先権主張番号 08/133,980
 (32)優先日 1993年10月8日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
 C, NL, PT, SE), CN, CZ, FI, JP, K
 R, SK

(71)出願人 エムイーエムシー・エレクトロニック・マ
 テリアルズ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国63376ミズーリ州、セン
 ト・ピーターズ、パール・ドライブ501番、
 ポスト・オフィス・ボックス8
 (72)発明者 アーク、ヘンリー・エフ
 アメリカ合衆国63376ミズーリ州、セン
 ト・ピーターズ、パール・ドライブ501番、
 ポスト・オフィス・ボックス8
 (72)発明者 バンダム、ローランド・アール
 アメリカ合衆国63376ミズーリ州、セン
 ト・ピーターズ、パール・ドライブ501番、
 ポスト・オフィス・ボックス8
 (74)代理人 弁理士 青山 葦 (外1名)

(54)【発明の名称】 半導体基板エッティング方法及び装置

(57)【要約】

基板を回転させる工程と、少なくとも一部は溶けた気体を含む加圧されたエッティング液14の泡立ちにより形成される流れる泡と回転された基板を接触させる工程とを含む、半導体基板50のエッティング方法。



【特許請求の範囲】**1. 基板を回転させる工程と、**

回転している基板を、溶けた気体を含むエッティング液の泡立ちによって形成されたバブルを含む流れる泡に接触させる工程とを含む半導体基板のエッティング方法。

2. エッティング液が、界面活性剤を含む請求項 1 記載のエッティング方法。

3. エッティング液が、リン酸を含み、泡立つ前の圧力が少なくとも 35 プサイグである請求項 1 記載のエッティング方法。

4. 毎分約 5 回転を越えない速度で、基板を回転する請求項 1 記載のエッティング方法。

5. 基板からの素材の除去が、25 マイクロメータを越えない請求項 1 記載のエッティング方法。

6. 少なくとも約 30 プサイの圧力降下を伴う圧縮されたエッティング液から泡が形成され、該圧縮されたエッティング液が、硝酸と、弗化水素酸と、リン酸と、圧力降下に先立って圧縮された泡と、溶解した気体を含む請求項 1 記載のエッティング方法。

7. 溶解した気体が、ヘリウム、水素、窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素からなる組みから選択される請求項 1 記載のエッティング方法。

8. 半導体基板が、少なくとも他の 1 つの半導体基板と同時にエッティングされ、該半導体基板が、基板をローラーの軸に平行な軸の回りを回転させる平行で水平なローラーを持ったエッチ架台の中に固定され、該エッチ架台が反対側の端部に窓を有し、泡が該反対側の端部にある窓の 1 つから入り他から出るように流れ、泡の流れる方向が、一般には基板の回転軸を横切る方向である請求項 1 記載のエッティング方法。

9. 半導体基板が、少なくとも他の 1 つの半導体基板と同時にエッティングされ、該半導体基板が、基板を支えるたった 4 つの平行な、水平なローラーを有するエッチ架台の中に固定され、該エッチローラーが、一定間隔で表面に刻まれた、多数の終わりのない周囲の溝を有し、該溝が、ローラーの各の溝の 1 つに置かれた基

板がローラーの軸に垂直に立つように並べられ、該ローラーが、軸回りに回転でき、各基板がローラーの軸に平行な軸の回りを回転するように駆動メカニズムにより駆動される請求項1記載のエッチング方法。

10. 一般にディスク状の半導体基板を少なくとも2枚支持する架台で、該架台が入口端と出口端を有する流体チャンバを画成する手段と、

流体チャンバ中を、入口端から出口端へ、該半導体基板の間を通して半導体基板加工用液体を動かす循環システム手段とを有する半導体基板取り扱い装置。

11. 上記循環システムが、流体チャンバの入口端とつながった充満した空間からなる請求項10記載の装置。

12. 上記流体チャンバと循環システムが、本質的に循環システムによって動かされた総ての液体が、流体チャンバを通るように配列されている請求項10記載の装置。

13. 更に基板回転用の駆動メカニズムを有する請求項10記載の装置。

14. 上記駆動メカニズムが、基板を回転するために該基板の周囲とかみ合うのに適した多数のローラーを有する請求項13記載の装置。

15. わずか4つのローラーが基板の周囲とかみ合う請求項14記載の装置。

16. 上記ローラーが4つの平行で水平な軸の回りを回転し、4つのローラーのうち2つが上部ローラーを構成し一般に基板の中央を通る水平面より上で基板の周囲とかみ合い、他の2つのローラーが下部ローラーを構成し一般に基板の中央を通る水平面より下で基板の周囲とかみ合い、該基板が一般にローラー軸に垂直である請求項15記載の装置。

17. 水平面と、上部ローラーのいずれかの軸と基板の中心とを含む平面との間の基板の弧の鋭角として定義される角度 δ が、水平面と、下部ローラーのいずれかの軸と基板の中心とを含む平面との間の基板の弧の鋭角として定義される角度 γ より小さい請求項16記載の装置。

18. オリフラが占有する基板の弧の角度が、2つの平面、即ちそれらの1つは基板の中心といずれか1つのローラーの軸を含み、それらの他方は基板の中心と該1つのローラー軸に近隣したローラーの軸を含む平面によって定義される2つ

の角度のうちの小さい方の角度より小さくなるように、駆動ローラーがオリフラを有する基板を乗せるのに十分な間をおいて配置されている請求項17記載の装置。

19. 更に、上記ローラーにかみ合い回転させられる、半導体でない材料の、少なくとも2つの一般的なディスク型ダミー基板と、該ダミー基板の間に一般に平行に配置された半導体基板とを有し、ダミー基板がローラーによって、実質的に半導体基板と同じ回転速度で回転させられる請求項14記載の装置。

20. 各ダミー基板の直径及び厚さが、各半導体基板の直径及び厚さと実質上同じである請求項19記載の装置。

21. 各ローラーが基板の周囲を受けるための少なくとも2つの周囲の溝、及び多数の縦方向の溝を含み、該周囲の溝が基板の軸方向の並びを支え、各ローラーが更に溝の縦方向に、延びて設置された弾性バンドを含み、該弾性バンドが基板の周囲とかみ合う請求項14記載の装置。

【発明の詳細な説明】

半導体基板エッティング方法及び装置

発明の背景

本発明は、基板が泡の形態のエッティング液にさらされるようになっている半導体基板のエッティング方法及び該方法を行うための装置に関する。

シリコン基板のような半導体基板は、例えばシリコンから成長した単結晶インゴットから、以下の方法、即ち薄い基板を製造するためにインゴットの軸に垂直な方向にインゴットをスライスする工程と、その表面及び裏面を平坦化するために基板をラッピングする工程と、切り出し及びラッピング時のダメージを除き、また付着するラッピング用粗粉を除くために基板をエッティングする工程と、エッティング表面を磨く工程とを有する方法によって得られる。

典型的なエッティング方法では、複数の半導体基板がエッティング架台またはたるに取り付けられ、架台全体がエッティング液に沈められる。エッティング架台は、一般には1またはそれ以上の平行で、水平なローラーを有するドラム型のケースから構成され、それぞれのローラーは、その表面に一定間隔で刻まれた複数の終わりのない周方向の溝を有する。溝は、夫々のローラーの溝の1つに置かれた基板が、ローラーの軸に垂直で、エッティング架台に支持された他の基板に平行に立つように並べられている。ローラーは軸の回りを回転し、駆動メカニズムで駆動され、これによって夫々の基板は、ローラーの軸に平行な軸の回りで回転するようになる。例えばU. S. Patent Nos. 3, 964, 957及び5, 211, 794を参照。

普段用いるエッティング液は、一般には、硝酸、重クロム酸塩、過マンガン酸塩のような強い酸化剤、酸化物を溶解する沸騰水素酸のような溶解剤、酢酸のような希釈剤を含む。しかし、最もスムースで均一なエッティングを行うこれらの酸の相対的な比率では、除去速度が比較的速くなってしまう。それゆえに、不均一性を小さくするために、基板が斜めにエッティングされるのを防ぐように、基板回転

速度を比較的速く、例えば20から30 rpmにしなければならない。しかし、基板同士は接近しており（4から7mm間隔）、基板回転は基板間の液体の剛体

回転を生じ、結果として基板間の酸が比較的よどんでしまう。かかる剛体効果は回転速度 5 r p m 程度で明白であり、20 から 30 r p m の典型的な回転速度で問題となる。この効果は、現在まで用いられている大きな鈍い形のエッティング架台やたると結び付き、各基板の不均一エッティング及びたるの長さに沿ったエッティングの不均一を招き、異なった場所の基板は、異なったエッティングが行なわれることとなる。

エッティングの均一性改良のための努力として、気体がエッティングタンクにまき散らされ、エッティング架台やたるに支持された基板の間を流れるようにしている。例えば、U. S. Patent Nos. 4, 251, 317 及び 4, 840, 701 参照のこと。しかし、さまざまな理由により、結果は完全に満足いくものでは無かった。第 1 に、各基板の表面全体を横切るのと同様、エッティング架台またはたる全体を横切って均一な気体の泡を作るよう改良することは困難である。第 2 に、まき散らしは、マイクロラフネス、部分的な膜厚分布、全体の膜厚分布の比較的小さな基板を作るのに必要な小さい泡、中間の泡、大きな泡のおおよそ均一な分散を作ろうとはしない。ここで、小さい泡（直径 5 マイクロメータ以下）は、基板のマイクロラフネスを減少させ、中間の大きさの泡（直径 5 マイクロメータから約 2 ミリメータ）は、基板の部分的な膜厚分布を小さく保ち、大きな泡（直径 2 ミリメータ以上）は基板の直径を横切った全体の膜厚分布を低く保つ。第 3 に、典型的に高回転速度が用いられるため、まき散らしを用いても、剛体効果は完全には除去できない。

発明の概要

本発明の目的の中には、半導体基板エッティング方法用の設備についてがある。即ち、そのような方法用の設備は、剛体効果を最小にするものであり、比較的遅い回転速度で基板の均一なエッティングが得られるものであり、エッティング基板は比較的小さな表面のマイクロラフネス値 R_a （算術平均粗さ）を有するものであり、エッティング基板は比較的小さな全体の膜厚分布（基板の最大膜厚及び最小膜

厚の差）を有するものであり、エッティング基板は比較的小さな部分的な膜厚分布（基板の一部分の最大膜厚と最小膜厚の差、例えば 20 mm × 20 mm の部分）

を有するものであり、そのような方法を行うための装置である。

それゆえに、手短に言えば、本発明は、半導体基板をエッチングするための方法に関するものである。該方法は基板を回転させる工程と、回転した基板を泡の流れに接触させる工程からなる。泡は、少なくとも一部は溶けた気体を含む加圧されたエッティング液の泡立ちにより形成される。

また本発明は、半導体基板を扱うための装置に関するものもある。装置は少なくとも2つの一般的なディスク型半導体基板を支持するための架台を含み、架台は開かれた反対側の端部を持つ液体チャンバを画成する。付加的に、本装置は液体チャンバ及び該半導体基板の間を通して、半導体基板処理液を動かすための循環システムを含む。

本発明の他の目的及び特徴は、一部は明らかにされ、一部は以下で示されるであろう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかるエッチタンク及びエッチ架台を有する基板エッティング装置の一部を除去した前面図である。

図2は、エッチ架台を除いた、図1のエッチタンクの上面図である。

図3は、図1のエッチ架台の立面図である。

図4は、典型的な半導体基板とかみ合った、図1のエッチ架台のローラの模式図である。

図5は、図1のエッチ架台のローラの1つの部分上面図である。

図6は、図5の6-6線における面に沿った部分図である。

図7は、図1のエッティング装置に放出するための溶けた気体を含む加圧した酸を製造するための装置の模式図である。

図の全体において、一致する記号は、一致する部分を示す。

好ましい実施例の詳細な説明

本発明によれば、0.09マイクロメータ以下で望ましくは0.07マイクロ

メータ (R_a) 以下の平均表面マイクロラフネス及び、約1.4マイクロメータ以下の平均全膜厚分布及び、約0.6マイクロメータ以下の部分的な膜厚分布を

有するエッチングされた基板が、シリコン基板から25マイクロメータより少ない、好ましくは20マイクロメータより少ない素材の除去方法によって、提供される。表面マイクロラフネス (R_a) の測定は、ASME 標準 B. 46. 1 に従って行なわれ、全膜厚分布及び部分的膜厚分布測定は、ASTM 標準（予備）20191-Rev. 6により、またはADE社（ニュートン、マサチューセッツ）により UltraGage 9500の商品名で販売されているテスタで行うことができる。

本方法では、半導体基板は泡の形態の中を流れるエッティング液と接触している。泡は、圧縮された泡及び溶けた気体を含む加圧されたエッティング液から作られる。急激な圧力降下により、圧縮された泡は中間の大きさ及び大きい泡を形成するために広がり、エッティング溶液は小さな泡を形成するために泡立つ。（例えば、シャンパンの瓶からコルクを抜いた時に、溶けた二酸化炭素の泡ができるのと同じように、溶けた気体は簡単に溶剤から出て、小さな泡を形成する。）

エッティング液に溶かす気体は、実質的には半導体基板及びエッティング液の組成と反応しないいかなる気体でも良い。これらの反応しない気体には、水素、窒素、酸素のような元素ガス、ヘリウム、アルゴンのような貴ガス、二酸化炭素のような化合ガスが含まれる。ヘリウムのような不活性ガスが、最も溶解度が低く、最も小さい泡を生じる点で、最も好ましい。しかし、ヘリウムは、比較的高価である。水素や酸素も比較的低い溶解度を有するが、高純度のものは比較的高価であり、加えて危険性もある。このように、二酸化炭素及び窒素が他のガスに比べて好ましく、さらに窒素のほうが、より溶解度が低いため、二酸化炭素より好ましい。

エッティング液は、硝酸、重クロム酸塩、過マンガン酸塩のような酸化剤、酸化物を溶かす弗化水素酸のような溶解剤、酢酸、リン酸、グリセリン、または水のような希釀剤を含む。小さな泡の大きさを安定させるためには、酸の中で化学的に安定な界面活性剤を含むことが好ましい。典型的な界面活性剤は、リン酸及び

3M社（セントポール、ミネソタ）によりFC-93の商品名で販売されているアンモニウム・パーフルオロアルキル・スルフォネート、FC-95、FC-9

8の商品名で販売されているカリウム・パーフルオロアルキル・スルフォネット、FC-135の商品名で販売されているフロリネート・アルキル・クオータナリー・アンモニウム・ヨー化物のような弗化界面活性剤を含む。リン酸は、特に付加的に希釈剤として役立つので、界面活性剤としてむしろ好ましい。エッティング液は、約40から70%の硝酸(69 wt. % HNO₃水溶液として供給される)、約3から11%の弗化水素酸(49 wt. % HF水溶液として供給される)、約20から40%のリン酸(85 wt. % H₃PO₄水溶液として供給される)を含むことが好ましい。より好ましくは、エッティング溶液は、58 vol. %の硝酸、6 vol. %の弗化水素酸、36 vol. %のリン酸(上述の源溶液にもとづいて)を有することが好ましい。それゆえに、リン酸の硝酸に対する比は、約1:1から0.25:1の範囲であり、好ましくは約0.5:1から0.7:1の範囲であり、更に好ましくは約0.62:1である。より濃縮された酸を用い、水を減らすことにより、ポリッシングの効率をより改良することができる。

エッティング溶液の温度は、約25°Cから45°Cであり、好ましくは35°Cであり、半導体基板は、約25マイクロメータ、好ましくは20マイクロメータ以下の素材を除去するのに十分な間、エッティング溶液に接触させる。半導体基板が流れる泡にさらされる時のエッティング速度は毎分約2から20マイクロメータであり、好ましくは毎分約2.5から1.5マイクロメータである。このように基板は泡のなかで約1から10分、好ましくは約1.5から5分エッティングされる。

半導体基板は流れるエッティング溶液に接触されている間、回転されている。剛体効果を最小にするために、基板は約5 rpm以下で回転され、好ましくは3 rpm以下であり、より好ましくは約1.5 rpmの速度である。

図1を参照すると半導体基板は、一般的に10で示すエッティング装置の中でエッティングされ、該エッティング装置はエッティング液14を含むエッチタンク12を含む。せき16はタンク12をタンク区画室18、20に分ける。出口22はタン

ク区画室20の底にエッティング液をエッチタンクから除去するために設けられ、

入口24はタンク区画室18の底にエッチタンクにエッティング液を導入するために設けられている。

タンク区画室18の下に、エッティング溶液分散用マニフォールド28に横切られたエッティング液充満室26が設けられる。エッティング液分散用マニフォールド28は穴30が18列ある管であり（1列に穴が17、穴の直径は1.5mm）、列は、分散用マニフォールドの周囲に互いに約20度間隔をあけて位置する。エッティング液分散用マニフォールド28の端部29a、29bはエッティング液源に接続されている。エッティング液充満室26の上部のシールは、エッティング液充満室からのエッティング溶液の上部への流れを許容する中央の窓部（図示せず）を有する板32によって行なわれる。該中央の窓部は、 $25 \times 25\text{ mm}$ の4角のグリッド上に50の直径1.5mmの穴を直列に有するグリッドにより画成されるのが、好ましい。

板32の上には、3セットの穴をあけたまたは穴のある分散用板34a、34b、34cがあり、これらは36a、36b、36cにより支えられ、分離される。夫々の分散用板は、約200から300マイクロメータの並んだ穴のある3枚の重なったシートを含むことが好ましい。このシートは、ポアレックス社（フェアバーン、ジョージア）がポレックス X4912の商品名で販売している約250マイクロメータの穴のあるポリプロピレンのようなシート、同等の穴のあるPVDシート、または他の同等のシートでよい。しかし、特に方法及び装置のために板の幅及び長さを横切ったエッティング液の上方向への流れの等しい分散を得るために必要な板のセットの数は、エッティング液の流速、穴のあるシートのタイプ、及びシートの多孔性に依存する。

フレーム38は、板のセットの上にタンク区画室18の周囲に広がり、中央に入口24を画成して設けられる中央の長四角形の入口を有する。

再度図1を参照すると、一般に40で表されるエッチ架台は側壁面42、44、後壁面46、及び前壁面46、48を有する（一部のみ図示する）。壁面の下部端部は、フレーム38をシールし、エッチ架台とフレームの間のリークをシール

するために設計され、配置される。エッチ架台壁面は入口 24 からのエッティング液がそこを通って流れる流体チャンバ 49 を画成する。エッチ架台 40 は、側壁面 42、44 を横切る 4 つの一般的に水平なローラー 52（2 つの上部ローラー 52a、52b、及び 2 つの下部ローラー 52c、52d）を含む。ローラー 52 は複数の垂直方向の半導体基板 50 の周囲のエッジとかみ合うように加工されている。各のローラーは、基板エッジを受けるための多数の軸方向に設けられた周囲の溝 51（好ましくは 21 の溝）、及び縦方向の溝 53（図 5、6 参照）を有する。弾性のあるバンド 55 は、例えばバイトンやデュポン社（ウイルミントン、デラウエア）からカルレツの商品名で販売しているエラストマ等から作製され、少なくとも 1 つのローラーの縦方向の溝 53 に挿入され、これらは、基板の中心の下に置かれ、回転時に基板のエッジを上方向に押し進め、更にこれらは、ローラーの回転中に基板がローラー上でスリップするのを防ぐために 2 またはそれ以上のローラーに設けることが好ましい。特にバンド 55 は、化学的ポリッシングによりプラスチックローラーに対しスリップしようとするスムースなエッジが生じるエッティング工程の終わり近くで、特に有用である。2 つの対になったダミー基板 54、56（例えば、半導体基板 50 とほぼ同じ直径を有する薄いプラスチックまたはシリコンディスク）は、エッチ架台の側壁 42、44 の近くに、ローラー 52 及び支持部 57 によって保持される。エッチ架台の内側の寸法は、好ましくは $135 \times 254\text{ mm}$ であり、これはダミー基板に加えて、（ローラー 52 が十分な数の周囲の溝を供給すると仮定して）17 枚の 200 mm 基板または 25 枚の 150 mm 基板を乗せるものである。

また、側壁 42 及び 44 を横切るガイド 58 は、エッティング工程中に基板が上へ移動するのを抑制し、ハンドル 60 は、エッチ架台を移動する時につかみ、車軸 62 は、回転できるように 2 つのドライブシャフト 64、66 に接続されている。シャフト 64、66 を電気モータ（図示せず）または他の適したメカニズムで回転することにより、ローラーの反対の端部の 68、70 で示した 2 つのギア列によって、ローラー 52 が回転される。

図 3 に示すように、ギア列 70 は、シャフト 64 に固定された駆動ギア 100

ローラー 52a、52b、52c の端部に固定されたローラーギア 102a、102b、102c、及びローラーギアを駆動ギアに回転して接続する減速ギア 104、106 からなる。減速ギアは側壁 44 に回転できるように設置され、高トルク及び低速度をローラーギアに伝える。ギア列 70 は 3 つのローラーギアを持っているように示されているが、ギア列は 4 つのローラーギアを有する（例えば、各のローラーに対するローラーギアは、ローラー 52d を含む）、または本発明の範囲から分けることができないちょうど 2 つのローラーギアを有することができると理解される。ギア列 68 は基本的にギア列 70 と同様と理解される。

下部ローラー 52c、52d は、側壁に形成されたリセス 110 に沿って乗ったスライド部材 108 で側壁 42、44 に接続されている。スライド部材は上方や外方へ、下部ギア 106 と関係して移動でき、下部ローラーのローラーギアを下部減速ギアから離し、ローラーを十分に広げ、それによりエッチ架台 40 からの基板の速い挿入及び取り出しができる。リーフスプリング 112 は下部ローラーに接続され、図 3 のようにローラーを下方及び内方に押し立てる。リーフスプリング 112 の中央部分に対する上方向の力の作用は、下部ローラーを外方へ動かす。調整ネジ 114、116 は側壁 44 に設けられ、スライド部材 108 とともに、スライド部材の内方への移動を調整的に制限し、ローラーを調整する。

一般的に、半導体基板は、その周囲の一部に、結晶方位を示すためのオリフラを有する。それゆえに、各基板のオリフラがローラーの 1 つの隣の位置に回転した時に基板の放射状の移動を防ぐために、ローラーは十分な数で、配置されなければならない。

特に図 4 について述べると、エッチ架台は、4 つ以上でも、以下でも無いローラー 52a、52b、52c、52d からなることが好ましい。オリフラがローラーの 1 つの隣の位置に回転した時に、基板の放射状の移動を防ぐのに必要なローラーの厳格な位置は、基板の直径、オリフラの長さ、オリフラが占める弧の角度によって変化する。しかし、一般に、角度 δ は角度 γ より小さく、 δ と γ の和は角度 ζ より大きい。ここで、 δ は基板中央を通る水平面 120 及び上部ローラーの軸と基板中央を含む面 122 の間の基板の弧の角度であり、 γ は水平面 12

θ_0 と下部ローラーと基板中央の軸を含む面 124 の間の基板の弧の角度であり、 δ はオリフラにより占められる基板の弧の角度である。また、角度 δ は、いずれかの 2 つの面、即ち 1 つは基板の中心と 1 つのローラーの軸を含むものであり、他は基板の中心と 1 つのローラー軸に近隣したローラー軸を含むものであるが、これらの面によって定義された 2 つの角度の小さい方より小さい。更に、エッチング液の泡が下部ローラーを通って上方へ移動する時に、回転する下部ローラーの基板上で起こるシャドーイング効果を最小にするためには、角度 γ をできる限り小さくしなければならない。例えば、約 62 mm の長さのオリフラを持つ 200 mm の基板では、角度 γ は約 30 度、角度 δ は約 10 度である。

図 7 について説明すると、貯蔵タンク 80 に保たれたエッチング液は、例えば、リヒテル ヘミエ社（ドイツ）から販売されているモデルナンバ MNK-B / F 32-125 遠心ポンプや、スタライテ産業社（デラバン、ウイスコンシン）から販売されているモデルナンバ S16P8-1396V 遠心油だめポンプ等の循環ポンプ 82 で加圧される。エッチング液配管の分岐点 84 において、貯蔵タンク 86 からの気体は、例えばシールされた気体導入ライン末端部を有する 25 マイクロメータの穴を有する管を用いてエッチング液に導入される。親密なエッティングガスの混合を確実にするために、スタティックミキサ 88 が、配管に導入されている。トリムバルブ 90a、90b は、エッティング液分散用マニホールド 28 の反対側端部 29a、29b に接続されたライン 92a、92b において、エッティング液の流量を調整する（図 1 参照）。

ここで述べた以外でも、総ての酸でぬれる部分は、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリビニリディンディフロライド（PVDF）、ポリプロピレンまたはテフロンからできている。

操作において、バルブ 90a、90b が開かれ、循環ポンプ 82 が起動し、貯蔵タンク 80 に含まれるエッティング液が、分散用板 34a、34b、34c を通って、入口 24 を通って、さらにエッチ架台 40 の溶液チャンバ 49 を通って上部へ流される。エッティング溶液レベルがせき 16 の高さを越えた時、好ましくは前部壁面 46 より低くであるが、エッティング溶液は区画室 20 にあふれ出し、区画

室からエッティング液は出口 22 により回収され、廃液入れ（図示せず）に導かれ、さらに貯蔵タンク 80 に戻されるかあるいは、廃棄される。

エッティング液がエッチ架台中に流された時、多くの半導体及びダミー基板を設置したエッチ架台のハンドル 60 は、（好ましくはロボットアーム（図示せず）により）つかまれ、エッチ架台は、タンク区画室 18 に沈められ、フレーム 38 中にシールされる。

同時に、側壁 48 に最も近い各基板の周囲のエッジの一部分が下方向へ動く（例えば、図 3 に示す基板であれば、時計回りの方向に回転する）ような方向に半導体基板を回転させるように、駆動メカニズム（例えばギア列 68、70）が、回転させられる。入口 24 を通って流れるエッティング溶液は、このようにエッチ架台を通って上方に流れ、回転している半導体及びダミー基板と接触しようとする。基板と接触した後、エッティング溶液は前面壁面をあふれ出て、タンク区画室 18 に入る。結果として、エッティング溶液の全流れはエッチ架台を通って流されるようになり、基板は比較的壁面 42、44 に近いため、エッティング溶液は基板の周囲よりもむしろ基板の間を流れなければならない。典型的に、エッティング液の流速は、毎分 5 から 25 リッタ標準の間であり、好ましくは毎分 7 から 15 リッタ標準の間である。壁面 42、44 と壁面に最も近いダミー基板との間隔は、半導体基板と半導体基板及びダミー基板の間隔と同じようになっているため、架台の 2 つの各の端部のダミー基板は、各基板の間のより均一で一定な流れを促進する。選択的に、一方のサイドに 2 つのダミー基板を用いるかわりに 1 つのダミー基板を用いることもできる。

エッチ架台が最初にフレーム 38 に置かれ、その後の数秒は、エッティング液は基本的に液体でありエッティング液は基本的に泡を含まない。しかし、その後に貯蔵タンク 86 からの気体が分岐点 84 で、エッティング液に導入される。毎分 5 から 25 リッタ標準のエッティング液の流量に対し、気体の流量は毎分約 5 から 70 リッタ標準であり、毎分約 30 から 50 リッタ標準が好ましく、毎分約 40 リッタ標準が更に好ましい。エッティング溶液に注入された気体は固溶限界に達するまで溶解する。過剰な気体は溶解しないが、圧縮された泡として、酸と一緒に運ば

れる。加圧、混合されるバルブ90a、90bの上流の圧力は、好ましくは絶対圧約2バール(a b s)より大きく、好ましくは、少なくとも約3.3バール絶対圧であり、さらに好ましくは、少なくとも約4.7バール絶対圧である。実際の方法として、エッティング溶液の圧力についての唯一の圧迫は、工程で用いられるポンプ、貯蔵容器、配管の格である。加圧されたエッティング液はバルブ90a、90bを通り、それゆえに急激な圧力降下を経験し、結果として小さい、中間の大きさの、そして大きい泡を形成する。大きい泡及び中間の大きさの泡は圧縮された泡の拡張によって形成され、小さい泡は、泡立ちにより形成される。圧力降下は少なくとも約0.7バールであり、好ましくは少なくとも約2バールであり、更に好ましくは、少なくとも約3.3バールである。

泡は、エッティング液分散用マニフォールド28によって、排出され、上方へ移動し、分散用板34a、34b、34cによって、エッチ架台の長さ、幅方向に沿って等しく分散させられる。加えて、分散用板34a、34b、34cの穴の大きさ（これは、大きい泡のサイズを効果的に限定している）は、小さい泡、中間の大きさの泡、大きな泡がほぼ等しく分散するような泡を作製するために選択される。

エッティング液と硝酸、弗化水素酸、酢酸を用いる一般的な方法において、酢酸の量が増加するにつれて、ポリッシング作用が減少し、エッティング作用がばらつくようになる。このように、酢酸の硝酸に対する比は経験的に、約1:2より大きくはできず、エッティング速度は、エッティング液のポリッシング作用を減少させることなく毎分約50マイクロメータ以下には減少させることはできない。しかし、酢酸のかわりにリン酸を希釀剤として用いた時、エッティング液のポリッシング効果に負の影響を与えることなく、エッティング速度を毎分約2から20マイクロメータに減少でき、これによりエッティング液は、最小の素材除去で、スムースなポリッシング表面を供給する。この大きさのエッティング速度は、制御性がよく、基板を、剛体回転効果を最小にする速度で回転することができる。

基板は、例えば弗化水素酸の濃度のようなエッティング液の活動性に依存して、泡の中で、約1から10分エッティングされる。この間の基板からの素材の除去は

、

約20から25マイクロメータである。そして分岐点84における気体の注入は、停止するが、エッティング液の流れは、実質的に、エッチ架台中に泡が残らなくなるまで続く。それから、エッチ架台のハンドル60が（好ましくは、ロボットアーム（図示せず）により）つかまれ、エッチ架台はエッチタンクから取り出され、基板表面に残っているかもしれないエッティング液を除去するためにウォーターリンスタンク（図示せず）に浸される。ロボットアームは、泡エッティング中はかみ合っていないエッチ架台の駆動シャフトを、基板がエッチタンクからリンスタンクに移動された時に基板を回転するために、かみ合わせるのが好ましい。

以下の例は、発明を説明する。

例1

図1から7に示す装置及び方法を用いて、6000枚の200mmシリコン基板を、58 vol% 硝酸（69 wt% 水溶液として供給）、6 vol% 弗化水素酸（49 vol% 水溶液として供給）、36 vol% リン酸（85 vol% 水溶液として供給）を含むエッティング液から作られた泡によって、公称25マイクロメータの除去を伴うエッティングを行った。これにより、ASTM D-523-85、DIN 67530、またはISO 2813法による測定で、 240 ± 60 の光沢反射値を有するスムースな基板を生産できた。平均表面粗さは、ASME 標準 B. 46. 1により、0. 06から0. 09マイクロメータ（ R_a ）と測定された。ASTM 標準（予備）20191-Rev 6により、ADE社（ニュートン、マサチューセッツ）からUltiraGage 9500の商品名で販売されているテスタを用いて、平均全膜厚分布は1. 37 ($\sigma = 0. 33$)、平均部分膜厚分布は0. 55マイクロメータ（ $\sigma = 0. 1$ ）と測定された。

例2

64枚の200mm基板を、57 vol% HNO_3 （69 wt% HNO_3 水溶液として供給）、35 vol% H_3PO_4 （85 wt% H_3PO_4 水溶液として供給）及び8 vol% HF（49 wt% HF水溶液として供給）を含むエッティング液から作られた泡によって、公称20マイクロメータの

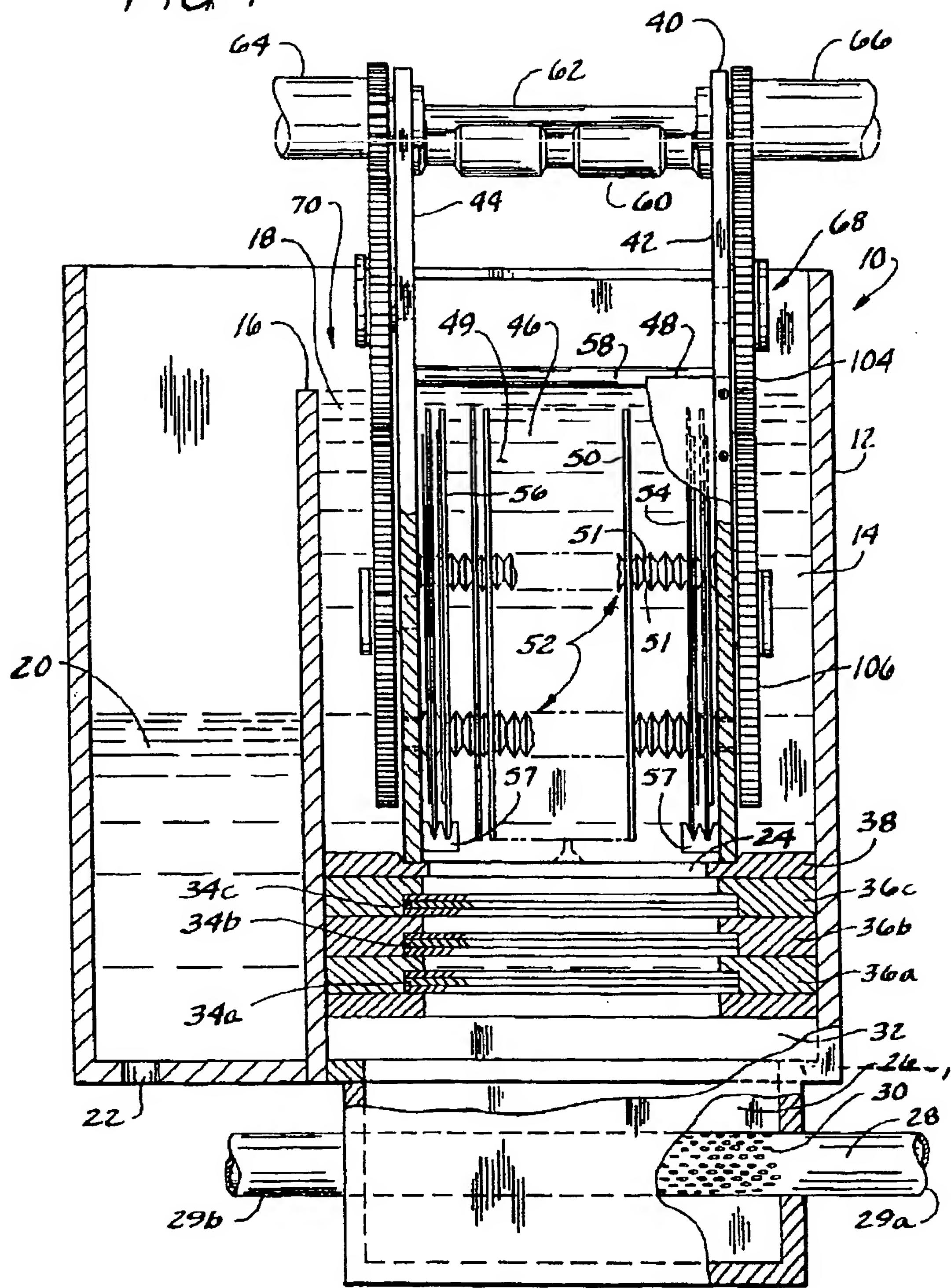
除去を伴うエッチングを行った。ロットから15枚の基板を任意の試料として取り出し、光沢、全膜厚分布、部分膜厚分布、表面粗さを測定した。15枚の基板は、ASTM D-523-85により測定した光沢反射値が272 ($\sigma=1.8$)、ASTM 標準(予備)20191-Rev. 6により、ADE社(ニューヨーク、マサチューセッツ)からUltragage 9500の商品名で販売されているテスタを用いて測定した平均全膜厚分布が1.23マイクロメータ ($\sigma=0.16$)、平均部分膜厚分布が0.55マイクロメータ ($\sigma=0.09$)であることが分かった。15枚の基板のうち、8枚については表面粗さを測定し、ASME 標準 B.46.1による平均表面粗さが0.073マイクロメータ (R_a) ($\sigma=0.008$)であることが分かった。

上記観点から見て、本発明の多くの目的が達成されていることが分かる。

発明の範囲から出発することなく、上記構成及び方法から多くの変形が可能であり、上記記述に含まれる総ての方法は実例であり、これらに限定するものではないと理解されるものである。

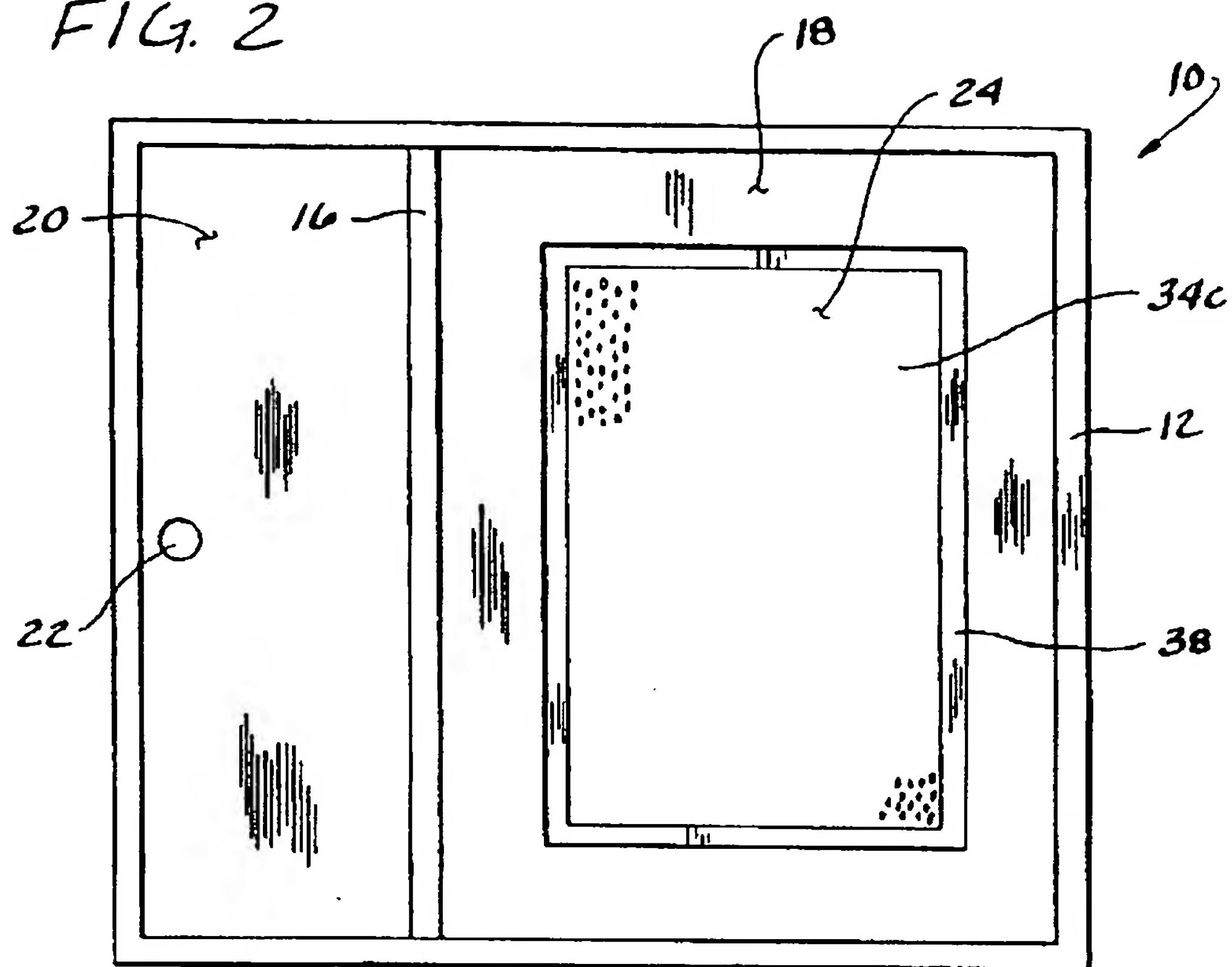
【図1】

FIG. 1



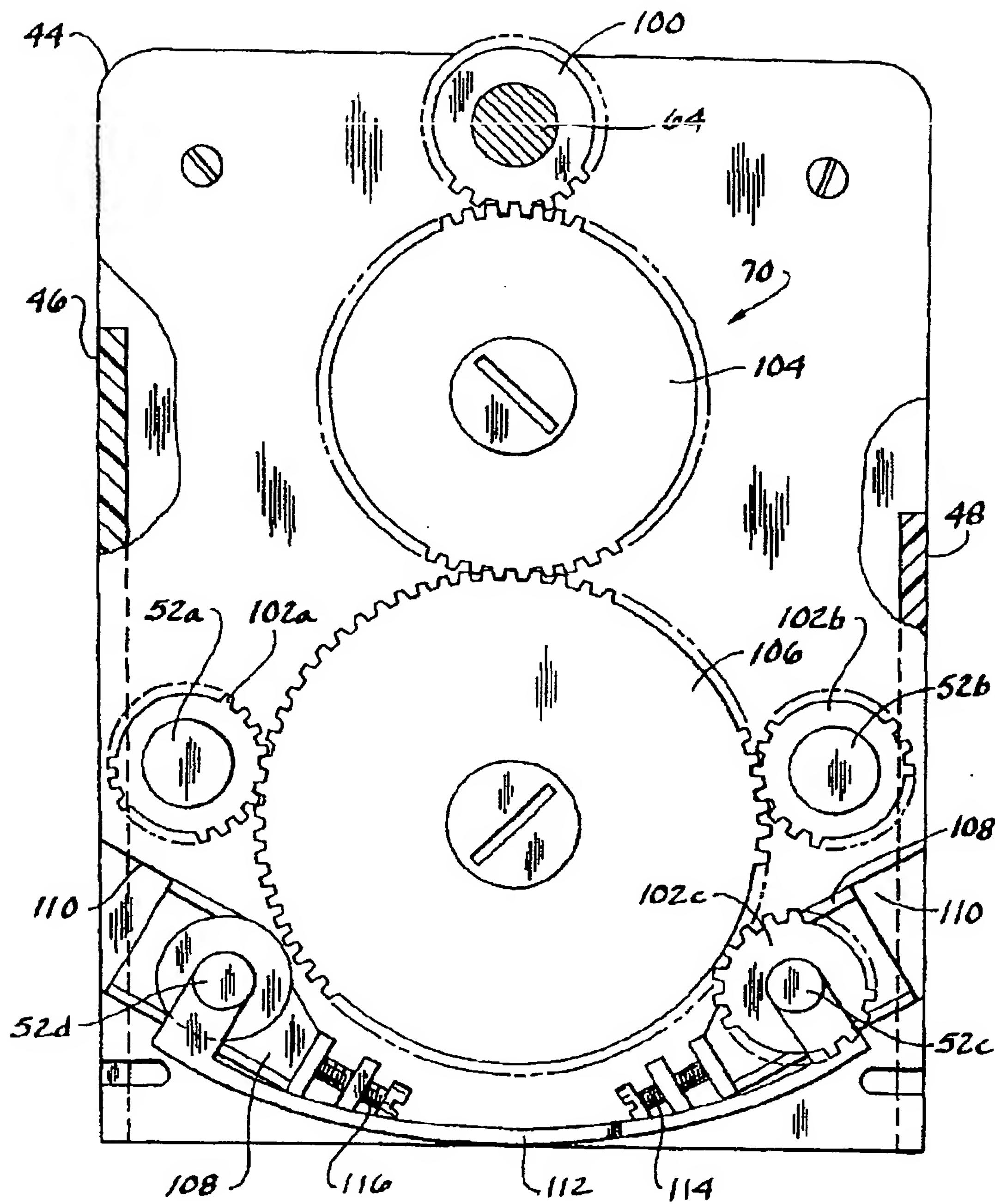
【図2】

FIG. 2



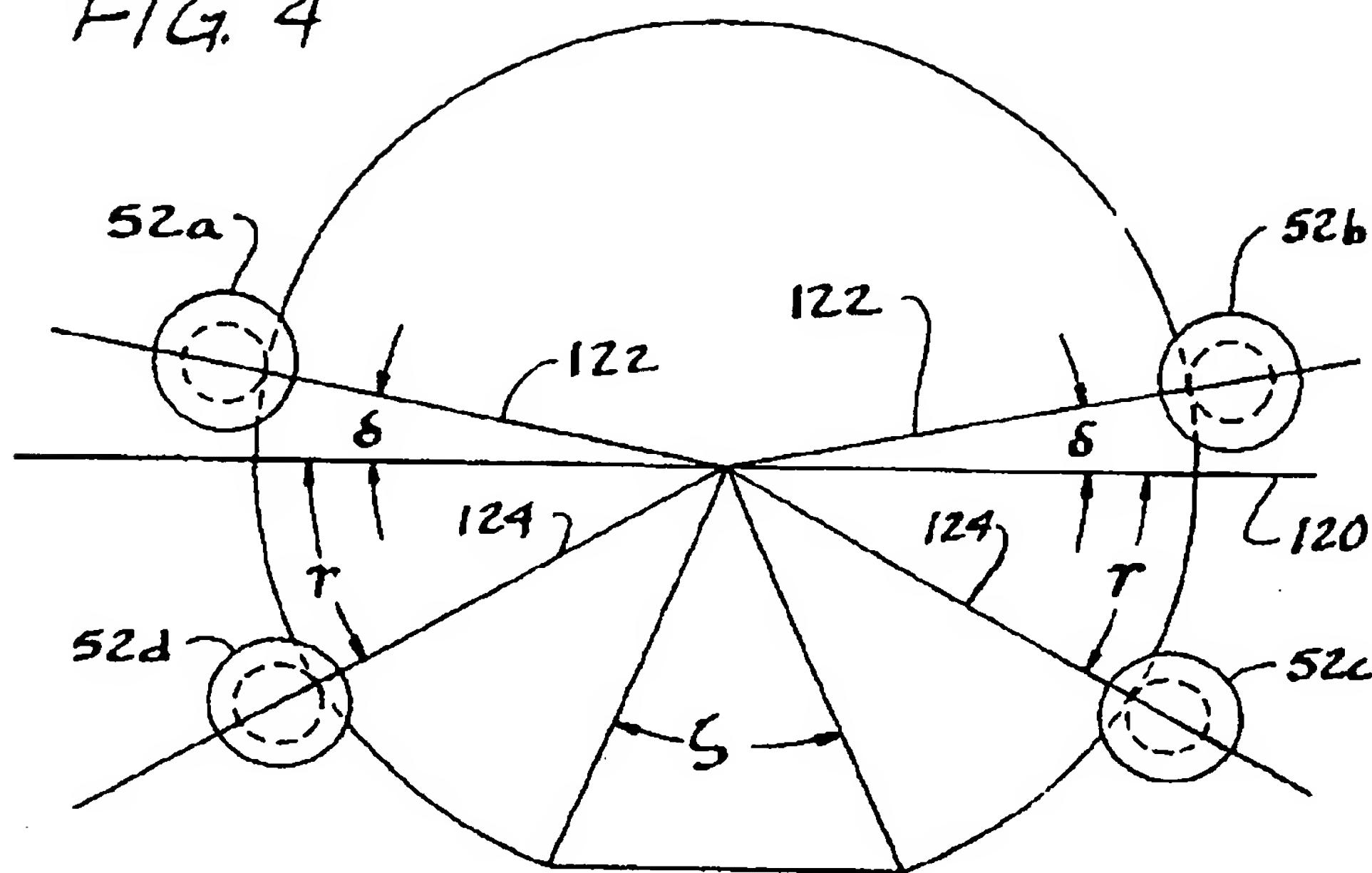
【図3】

FIG. 3



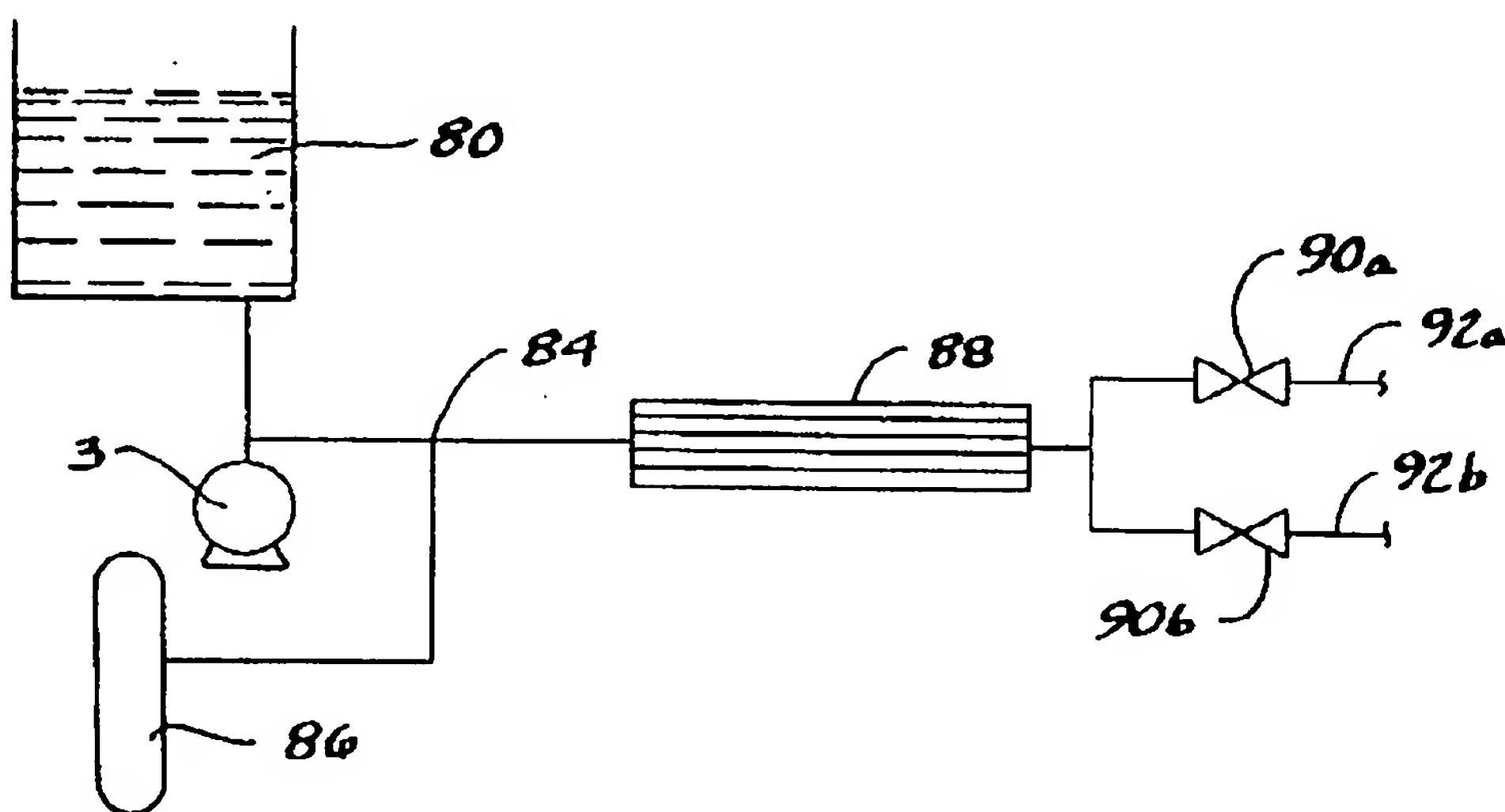
【図4】

FIG. 4



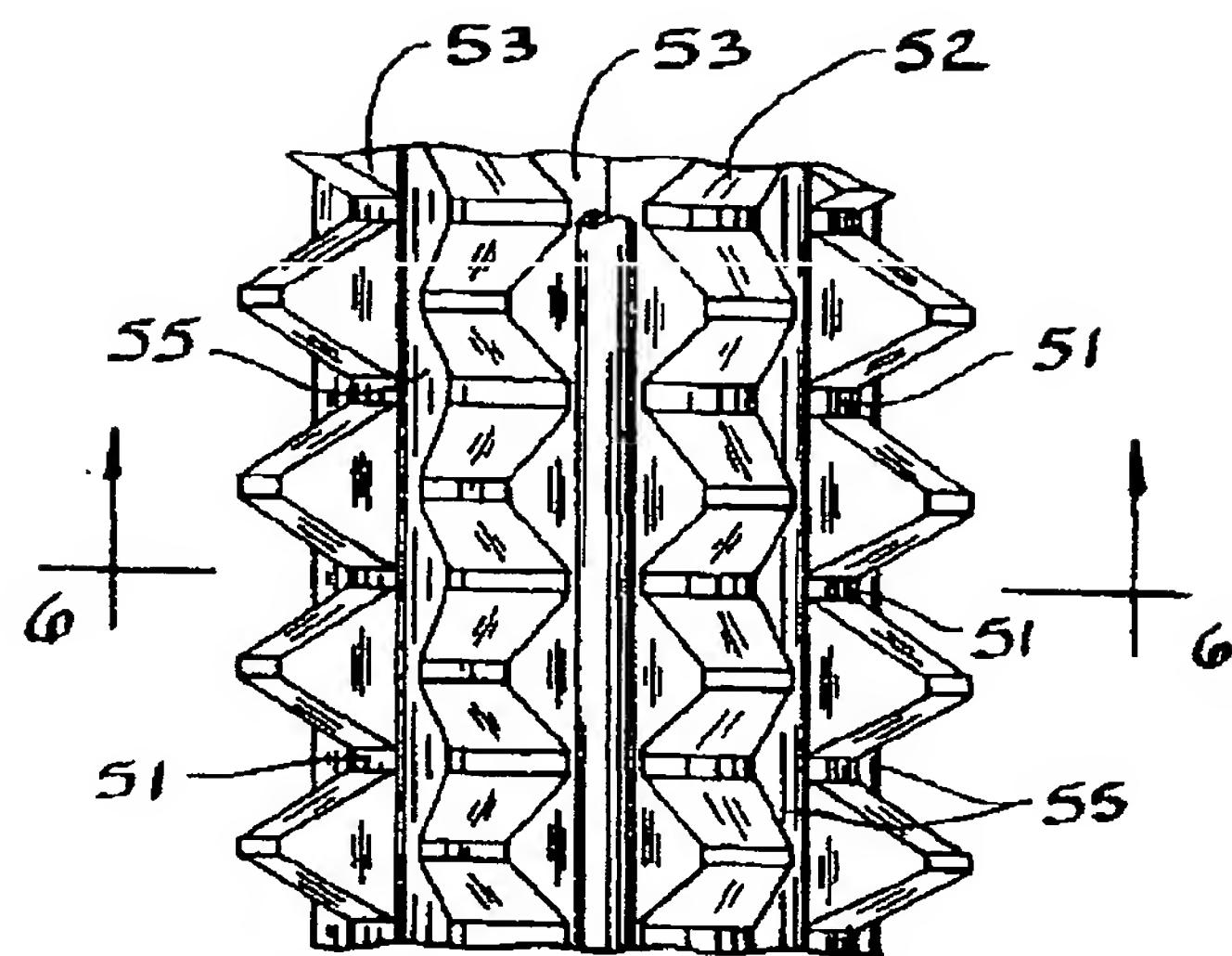
【図7】

FIG. 7



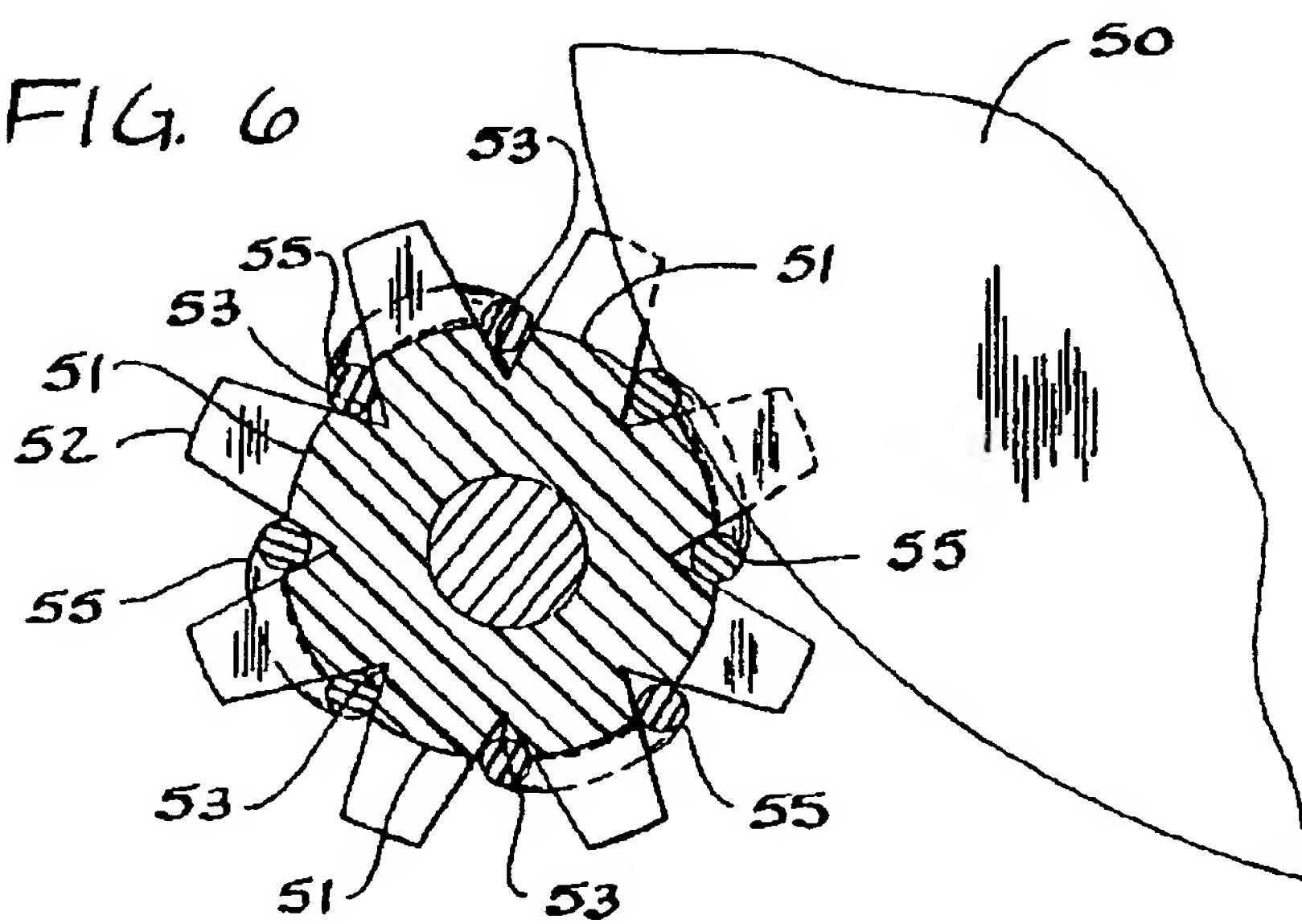
【図5】

FIG. 5



【図6】

FIG. 6



【手続補正書】特許法第184条の7第1項

【提出日】1995年3月3日

【補正内容】

請求の範囲

1. 基板を回転させる工程と、

回転している基板を、溶けた気体を含むエッティング液の泡立ちによって形成されたバブルを含む流れる泡に接触させる工程とを含む半導体基板のエッティング方法。

2. エッティング液が、界面活性剤を含む請求項1記載のエッティング方法。

3. エッティング液が、リン酸を含み、泡立つ前の圧力が少なくとも35プサイグである請求項1記載のエッティング方法。

4. 每分約5回転を越えない速度で、基板が回転させられる請求項1記載のエッティング方法。

5. 少なくとも約30プサイの圧力降下を伴う加圧されたエッティング液から泡が形成され、該加圧されたエッティング液が、硝酸と、弗化水素酸と、リン酸と、圧力降下に先立って圧縮されたバブルと、溶解した気体を含む請求項1記載のエッティング方法。

6. 半導体基板が、少なくとも他の1つの半導体基板と同時にエッティングされ、該半導体基板が、基板をローラーの軸に平行な軸の回りを回転させる平行で水平なローラーを持ったエッチ架台の中に固定され、該エッチ架台が反対側の端部に窓を有し、泡が該反対側の端部にある窓の1つから入り他から出るように流れ、泡の流れる方向が、一般には基板の回転軸を横切る方向である請求項1記載のエッティング方法。

7. 一般にディスク状の半導体基板を少なくとも2枚支持する架台で、該架台が入口端と出口端を有する流体チャンバを画成する手段と、

流体チャンバ中を、入口端から出口端へ、該半導体基板の間を通して半導体基板加工用液体を動かす循環システム手段とを有する半導体基板取り扱い装置。

8. 更に、該駆動メカニズムが、該基板を回転させるために該基板の周囲にかみ合うように適合させた4つのローラーを含み、該ローラーが4つの平行で水平な

軸の回りを回転し、4つのローラーのうちの2つが一般に基板の中心を通る水平

面の上で基板の周囲とかみ合う上部ローラーを構成し、他の2つのローラーが一般に水平面の下で基板の周囲とかみ合う下部ローラーを構成し、該基板がローラー軸に一般に垂直に保たれる基板を回転するための駆動メカニズムを含む請求項7記載の装置。

9. 水平面と、上部ローラーのいずれかの軸と基板の中心とを含む平面との間の基板の弧の鋭角として定義される角度 δ が、水平面と、下部ローラーのいずれかの軸と基板の中心とを含む平面との間の基板の弧の鋭角として定義される角度 γ より小さい請求項8記載の装置。

10. オリフラが占有する基板の弧の角度が、2つの平面、即ちそれらの1つは基板の中心といずれか1つのローラーの軸を含み、それらの他方は基板の中心と該1つのローラー軸に近隣したローラーの軸を含む平面によって定義される2つの角度のうちの小さい方の角度より小さくなるように、駆動ローラーがオリフラを有する基板を乗せるのに十分な間をおいて配置されている請求項9記載の装置。

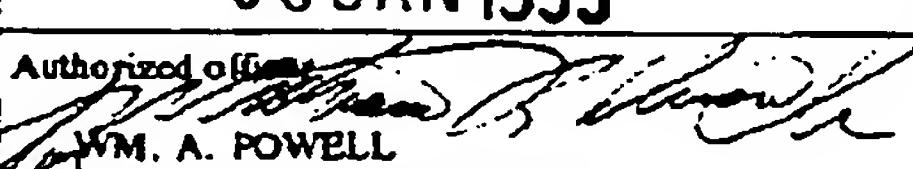
11. 更に、上記ローラーにかみ合い回転させられる、半導体でない材料の、少なくとも2つの一般的なディスク型ダミー基板と、該ダミー基板の間に一般に平行に配置された半導体基板とを有し、ダミー基板がローラーによって、実質的に半導体基板と同じ回転速度で回転させられる請求項8記載の装置。

12. 該駆動メカニズムが、該基板を回転させるために該基板の周囲にかみ合うのに適合した複数のローラーを含み、各ローラーが、基板の周囲を支える少なくとも2つの周方向の溝及び複数の縦方向の溝を含み、該周方向の溝が基板の軸方向の並びを維持し、更に各ローラーが縦方向の溝の中に配置され、該溝に沿って延びた弾性バンドを含み、該弾性バンドが基板の周囲とかみ合うことができる請求項8記載の装置。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/11743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(6) : H01L 21/306; B44C 1/22 US CL : 156/639, 662, 345 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : Please See Extra Sheet.		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	U.S.A. 3,964,957 (Walsh) 22 June 1976. See entire document.	1-21
A	U.S.A. 4,251,317 (Foote) 17 February 1981. See entire document.	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 DECEMBER 1994	06 JAN 1995	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer  WM. A. POWELL Telephone No. (703) 305-1975	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US94/11743

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched
Classification System: U.S.

134/003, 022.12, 022.18, 032, 033, 034, 137, 142;
156/637, 639, 643, 646, 654, 657, 662, 345; 252/079.2, 079.3, 079.4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)